

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.06.2004

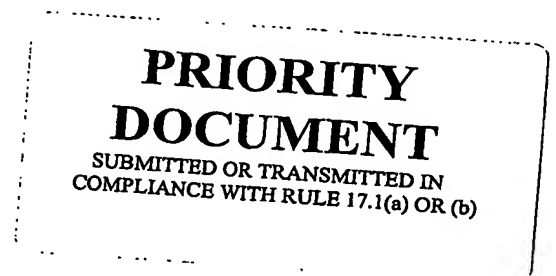
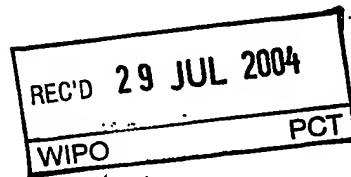
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 0 5 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 0 5 2 1]

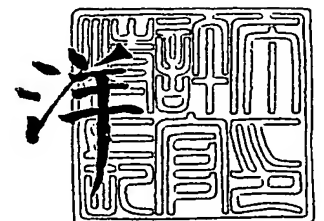
出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 7 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002561
【提出日】 平成15年10月21日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 川崎 登
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 高後 修
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 塩冶 昌弘
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

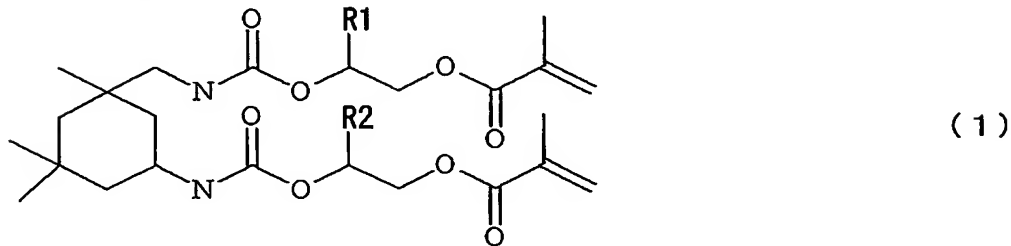
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

〈A〉メチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップ

〈B〉下記一般式(1)で表される化合物

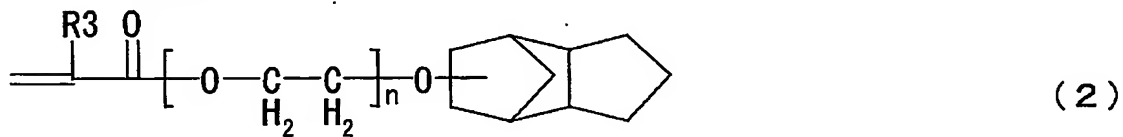
【化 1】



(式中、R1とR2は同時に水素原子または同時にメチル基を表す)

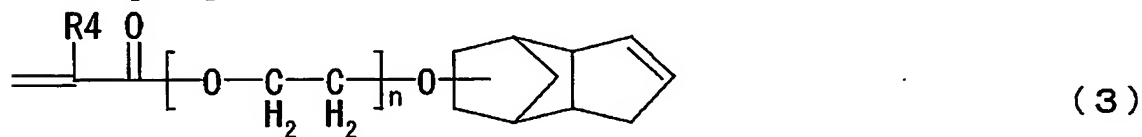
〈C〉下記一般式(2)～(5)で表される化合物群から選ばれた化合物

【化 2】



(式中、R3は水素原子またはメチル基を表す。また、n = 0～3の整数を表す)

【化 3】



(式中、R4は水素原子またはメチル基を表す。また、n = 0～3の整数を表す)

【化 4】



(式中、R5は水素原子またはメチル基を表す)

【化 5】



(式中、R6は水素原子またはメチル基を表す)

〈D〉ラジカル開始剤

を少なくとも含有してなるメタクリル樹脂モノマー組成物。

【請求項 2】

一般式(2)～(5)で表される化合物群から選ばれた化合物が、

ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、2- (ジシク

ロペンタニルオキシ) エチルアクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ) エチルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートのいずれかである請求項1記載のメタクリル樹脂モノマー組成物。

【請求項3】

請求項1～2のいずれかに記載の樹脂モノマー組成物を重合硬化してなるメタクリル樹脂。

【請求項4】

請求項3記載のメタクリル樹脂からなる成形体。

【請求項5】

請求項4記載のメタクリル樹脂成形体からなる透明部材。

【書類名】明細書

【発明の名称】メタクリル樹脂組成物および透明部材

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタクリル樹脂（PMMA）の耐熱性や耐薬品性などを向上させ、かつ低吸水性を付与するメタクリル樹脂モノマー組成物、より詳しくはメチルメタクリレート（MMA）と特定の化合物を含有するメタクリル樹脂モノマー組成物、およびその樹脂、並びに該樹脂からなる透明部材に関する。

【背景技術】

【0002】

PMMAは、優れた透明性と耐候性を有し機械的物性とのバランスがとれていることからグレージングやカーポートなどの建材、自動販売機前面板、店舗用看板、大型水槽などのディスプレイ部材、液晶用導光板、ゲーム器周辺部品、照明器具部品などの弱電関係の部材、バスタブや洗面化粧台などのサニタリー製品の部材、自動車用透明部品の部材として広く用いられ、また、光学系レンズや光学系スクリーン板などの光学系部材としても用いられている。しかし、このようなPMMAの用途の拡大・多様化につれ、その一方においてはPMMAに対する樹脂物性の改善要求の声も大きい。

【0003】

このような中であって、PMMAの改質技術として、例えば、MMAとスチレン、或いは α -メチルスチレン（ α -MS）との共重合樹脂（特許文献1：米国特許第3135723号）、MMAとスチレン（MS）或いは α -MSと無水マレイン酸との共重合樹脂（特許文献2：特開昭58-87104号、他に特公昭45-31953号、特公昭49-10156号等）、MMAと α -MSとマレイミドとの共重合樹脂（特許文献3：特開昭48-95490号）などが提案されている。また、メチルメタクリレート単量体またはそのシラップを（メタ）アクリロイル基を2個以上有する化合物と重合してなる部分架橋ゲル状重合体からなる成形材料（特許文献4：特開平7-70236号、他に特許第1797371号等）なども提案されている。

【0004】

上記の特許文献1～3などに記載の方法によればいずれも耐熱性は向上するものの、重合速度が著しく遅く、かつ高い重合率が得られない。また、重合体の着色が強く、透明性、耐候性、表面硬度、機械的強度らが低下する。一方、特許文献4記載の技術は成形材料の製造法および成形加工性の技術であるが、PMMAの物性改善という本質的な目的に沿うものではない。

【特許文献1】米国特許第3135723号

【特許文献2】特開昭58-87104号

【特許文献3】特開昭48-95490号

【特許文献4】特開平7-70236号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、PMMA本来の優れた透明性を損なうことなく、耐熱性や耐薬品性などの向上は勿論のこと、低吸水性を付与するメタクリル樹脂モノマー組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該樹脂モノマー組成物を重合硬化・成形してなる透明部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

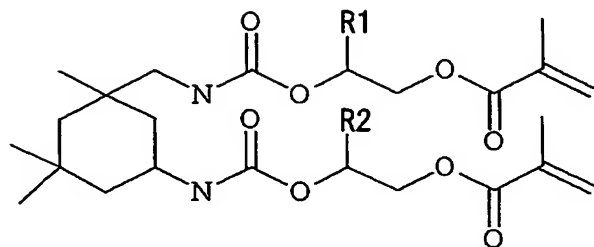
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

(i) <A>メチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップ

下記一般式（1）で表される化合物

【0007】

【化1】



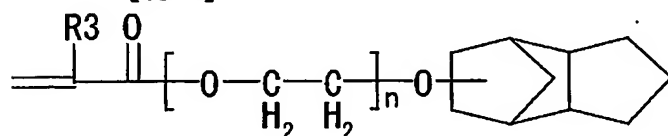
(1)

(式中、R1とR2は同時に水素原子または同時にメチル基を表す)

(C) 下記一般式(2)～(5)で表される化合物群から選ばれた化合物

【0008】

【化2】

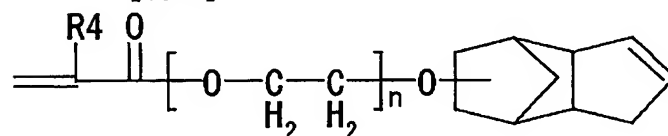


(2)

(式中、R3は水素原子またはメチル基を表す。また、n = 0～3の整数を表す)

【0009】

【化3】

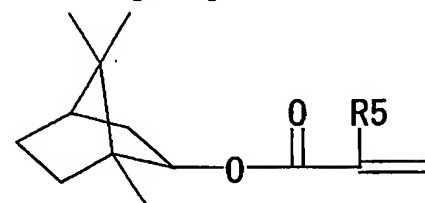


(3)

(式中、R4は水素原子またはメチル基を表す。また、n = 0～3の整数を表す)

【0010】

【化4】

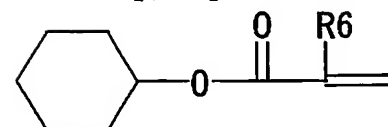


(4)

(式中、R5は水素原子またはメチル基を表す)

【0011】

【化5】



(5)

(式中、R6は水素原子またはメチル基を表す)

(D) ラジカル開始剤

を少なくとも含有してなるメタクリル樹脂モノマー組成物、

(ii) 上記一般式(2)～(5)で表される化合物群から選ばれた化合物が、

ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルアクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルメタ

クリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートのいずれかである(i)記載のメタクリル樹脂モノマー組成物、

(iii)(i)~(ii)のいずれかに記載のメタクリル樹脂モノマー組成物を重合硬化してなるメタクリル樹脂、

(iv)(iii)記載のメタクリル樹脂からなる成形体、

(v)(iv)記載の成形体からなる透明部材、

に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明のメタクリル樹脂モノマー組成物を重合硬化させることにより、PMMA本来の透明性を維持しつつ、耐熱性、耐薬品性、および低吸水性などが付与されたPMMAを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について具体的に説明する。

メタクリル樹脂モノマー組成物およびその樹脂

本発明のメタクリル樹脂モノマー組成物とは、

〈A〉メチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップ

〈B〉一般式(1)で表される化合物

〈C〉一般式(2)~(5)で表される化合物群から選ばれた化合物

〈D〉ラジカル開始剤

を少なくとも含有してなるメタクリル樹脂モノマー組成物である。

【0014】

本発明の〈A〉メチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップにおいて、その「シラップ」とは、メチルメタクリレート単量体にメチルメタクリレート部分重合体が溶解している粘稠液のことをいう。このメチルメタクリレート部分重合体は、メチルメタクリレート単量体を有機過氧化物などのラジカル開始剤の存在下で所定の加熱条件下で部分重合させて得られる。尚、この重合においては必要に応じて α 、 β -エチレン性不飽和単量体(但し、メチルメタクリレートを除く)が加えられる。

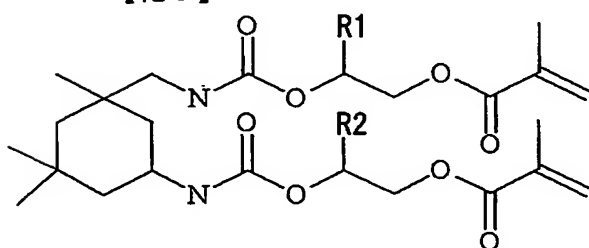
【0015】

また、メチルメタクリレート部分重合体が成形材料であるビーズポリマーの場合もある。いずれの場合においても、シラップは自製や市販品を購入して用いればよい。

本発明において〈B〉一般式(1)で表される化合物

【0016】

【化6】



(1)

【0017】

(式中、R1とR2は同時に水素原子または同時にメチル基を表す)

とは、例えば、イソホロンジイソシアネートとヒドロキシメタクリレート類の反応により得られるウレタンジメタクリレート類が挙げられる。ここでヒドロキシメタクリレート類としては、特に制限されるものではないが、具体的には2-ヒドロキシエチルメタクリ

レート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられる。

【0018】

上記イソシアネートとヒドロキシメタクリレートの合成反応としては、特に制限されるものではなく、通常実施されるウレタン化反応の条件でよく、反応が進み易いように触媒としてジブチル錫ジラウレートやジメチル錫ジクロライドなどの錫化合物、またはモルフォリン、ジメチルアミノベンゼンなどのアミン類を加えて行えばよい。

【0019】

また、反応中に生成物が重合する懸念がある場合には重合防止の目的で通常用いられる重合禁止剤を添加して（しつつ）反応を行ってよい。更に、攪拌効率などの目的で反応に不活性な任意の溶媒を用いて実施してもよい。尚、この場合には反応後に溶媒を留去し、その後は精製或いは精製せずに目的物のウレタンジメタクリレート類を得る。

【0020】

本発明におけるウレタンジメタクリレート類として好ましいものは、具体的には下記一般式（1）において、R1とR2が同時に水素原子である、1, 5, 5-トリメチル-1-[(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルメチル]-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルシクロヘキサン、R1とR2が同時にメチル基である、1, 5, 5-トリメチル-1-[(1-メタクリロイルオキシプロパン-2-イル)カルバモイルメチル]-3-(1-メタクリロイルオキシプロパン-2-イル)カルバモイルシクロヘキサンである。

【0021】

一般式（1）で表される化合物は、メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ中のメチルメタクリレート部分重合体がラジカル開始剤の存在下で熱または光により重合する過程において架橋剤として作用し、三次元網目構造のPMMAを形成する。

【0022】

メチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップと一般式（1）で表される化合物との使用割合は本発明の効果を発揮しえる範囲で任意であり、特に制限はないが、一般式（1）で表される化合物の割合に伴う効果や重合硬化反応の制御の点から、通常はメチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップ100重量部に対し、一般式（1）で表される化合物は5～100重量部の範囲であることが好ましい。

【0023】

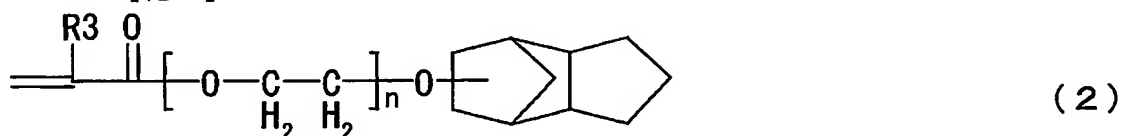
尚、メチルメタクリレート単量体とそのシラップとの使用割合はシラップの重合度や粘度、メチルメタクリレート単量体とシラップとの混合物においてその粘度やメチルメタクリレート部分重合体の濃度、或いは該混合物の重合収縮率などを考慮した任意な割合、本発明の効果を阻害しない範囲内で任意でよい。

【0024】

本発明において、〈C〉下記一般式（2）～（5）で表される化合物群から選ばれた化合物

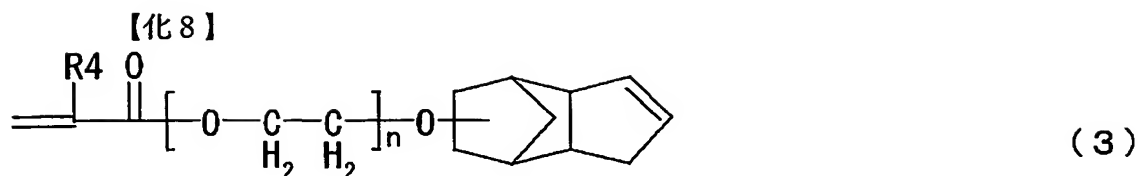
【0025】

【化7】



（式中、R3は水素原子またはメチル基を表す。また、n=0～3の整数を表す）

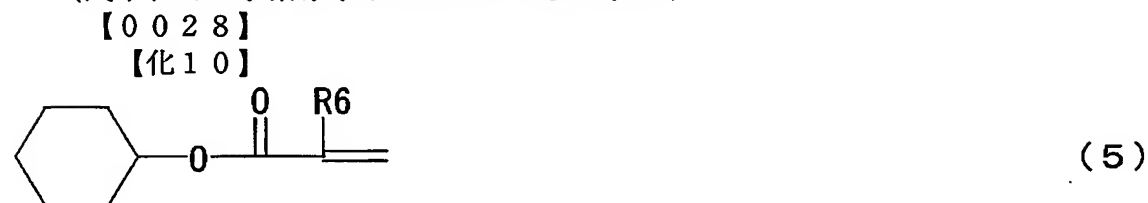
【0026】



(式中、R4は水素原子またはメチル基を表す。また、 $n = 0 \sim 3$ の整数を表す)



(式中、R5は水素原子またはメチル基を表す)



(式中、R6は水素原子またはメチル基を表す)

とは、一般式(2)～(5)で表される化合物群から1つ以上選択された化合物をいう。
以下、各化合物についてそれぞれ説明する。

【0029】

一般式(2)で表される化合物とは、例えば、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート類であり、
一般式(3)で表される化合物とは、例えば、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート類であり、
一般式(4)で表される化合物とは、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート類であり、
一般式(5)で表される化合物とは、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート類である。

【0030】

上記一般式(2)～(5)で表される化合物群から選ばれた化合物としては、具体例として以下の化合物が挙げられる。

【0031】

一般式(2)で表される化合物としては、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルアクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルメタクリレート、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチル-2'-(アクリロイルオキシ)エチルエーテル、2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチル-2'-(メタクリロイルオキシ)エチルエーテル、2-{2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルオキシ}-1-{2'-(アクリロイルオキシ)エチルオキシ}エタン、2-{2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルオキシ}-1-{2'-(メタクリロイルオキシ)エチルオキシ}エタンなどが挙げられる。

【0032】

一般式(3)で表される化合物としては、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロ

ペンテニルメタクリレート、2-（ジシクロペンテニルオキシ）エチルアクリレート、2-（ジシクロペンテニルオキシ）エチルメタクリレート、2-（ジシクロペンテニルオキシ）エチル-2'-（アクリロイルオキシ）エチルエーテル、2-（ジシクロペンテニルオキシ）エチル-2'-（メタクリロイルオキシ）エチルエーテル、2- {2-（ジシクロペンテニルオキシ）エチルオキシ} -1- {2'-（アクリロイルオキシ）エチルオキシ} エタン、2- {2-（ジシクロペンテニルオキシ）エチルオキシ} -1- {2'-（メタクリロイルオキシ）エチルオキシ} エタンなどが挙げられる。

【0033】

一般式（4）で表される化合物としては、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレートなどが挙げられる。

【0034】

一般式（5）で表される化合物としては、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。

【0035】

尚、一般式（2）～（5）で表される化合物群から選ばれる化合物で特に好ましいのは、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、2-（ジシクロペンタニルオキシ）エチルアクリレート、2-（ジシクロペンタニルオキシ）エチルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートである。

【0036】

これら一般式（2）～（5）で表される化合物群から選ばれた化合物が、メチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップと一般式（1）で表される化合物と共重合し硬化することにより低吸水性のPMMAを形成する。

【0037】

メチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップと一般式（2）～（5）で表される化合物群から選ばれた化合物との使用割合は本発明の効果を発揮しえる範囲で任意であるが、一般式（2）～（5）で表される化合物群から選ばれた化合物の割合に伴う効果や重合硬化反応の制御の点から、通常はメチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ100重量部に対し、一般式（2）～（5）で表される化合物群から選ばれた化合物は5～50重量部の範囲であることが好ましい。

【0038】

尚、一般式（2）～（5）で表される化合物群からは2種以上の化合物を選択して用いてもよいが、その場合の使用割合はメチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ100重量部に対し、一般式（2）～（5）で表される化合物の総量が5～50重量部の範囲であることが好ましい。

【0039】

本発明において使用する〈D〉ラジカル開始剤としては、特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用でき、加熱重合にあつては公知の有機過酸化物やアゾ化合物が使用できる。尚、加熱条件にもよるが有機過酸化物は通常は10時間半減期温度が120℃以下の化合物が好ましい。例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジー-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイドなどである。また、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジ

メチルバレロニトリル)、アゾビス(メチルブチルニトリル)などである。

【0040】

これら化合物の選択においては1種を単独使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。尚、2種以上の有機過酸化物を併用する場合には、特に限定されるものではないが、10時間半減期温度が20℃以上離れている化合物同士を組み合わせるのが重合硬化効率において有利であり、好ましい。

【0041】

一方、光重合にあっては、紫外線照射による場合には公知の光開始剤を使用すればよく、例えば、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンジル、p-メトキシベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタールなどである。これら光開始剤の選択においても1種を単独使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。尚、電子線照射による場合には光開始剤は必要としない。

【0042】

熱(光)ラジカル開始剤の使用量は、メチルメタクリレート単量体または/およびそのシラップと前記一般式(1)で表される化合物、および前記一般式(2)~(5)で表される化合物から選ばれた化合物からなる単量体混合物(以下・単に混合物)に対して0.01~5重量%の範囲であることが好ましい。尚、2種以上を併用する場合にはその総重量が混合物に対して0.01~5重量%の範囲である。

【0043】

本発明のメタクリル樹脂モノマー組成物には必要に応じて他の重合性単量体、および酸化防止剤、帯電防止剤、防曇剤、着色防止剤、或いは着色剤などの添加剤を添加してもよい。

【0044】

このようにして調製した樹脂モノマー組成物は重合工程の直前に脱気、または脱気せずに所定の重合処方に則って重合硬化が施されメタクリル樹脂となる。

【0045】

樹脂成形体および該成形体の製造法

本発明において、該樹脂モノマー組成物の重合硬化は、特に制限はなく、従来公知のどのような方法で行ってもよい。例えば、注型重合では次のようにして実施することができる。

【0046】

尚、注型重合では離型剤は用いなくてもよいが、用いるならば内部離型剤が利用しやすい、シリコン系、フッ素系、ワックス系、脂肪族金属石鹸系、酸性リン酸エステル系など、通常用いられる離型剤から選択すればよい。尚、使用量は混合物に対し、0.02~0.3重量%の範囲である。

【0047】

加熱による注型重合においては、所望の形状の樹脂成形体をなす鑄型の空間部に先に調製した樹脂組成物を注入し加熱して重合硬化せしめ、その後脱型して成形体を得る重合方法である。これにあって、平板の樹脂成形体を得るには平型の鑄型を用いればよいが、該鑄型は曲率のない平坦なガラス板やステンレス板の周縁部に特定の厚みを有する塩化ビニル樹脂やシリコン樹脂のシートやチューブをガasketとして配設した後、もう1枚のガラス板やステンレス板を対向させて配置したものが一般的である。

【0048】

本発明の加熱による重合硬化の加熱温度は混合物の組成、ラジカル開始剤の種類や使用量にもよるが、通常は40~170℃であることが望ましい。より具体的には、加熱初期の温度が40℃以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上であって、加熱終期の温度が170℃以下、好ましくは150℃以下、より好ましくは130℃以下であることが望ましい。また、加熱時間は、加熱温度にもよるが通常は3~7時間、好ましくは3~5時間であることが望ましい。

【0049】

本発明によるメタクリル樹脂成形体において、透明性の指標は、樹脂板を蛍光灯にかざして見た時に曇りが認められないことであり、耐熱性の指標であるT_g (TMA)は、通常は130℃以上であり、好ましくは135℃以上、より好ましくは140℃以上である。また、吸水性の指標である吸水率は、例えばASTM D570法で厚さ2mmの樹脂板において、通常は0.51%以下、好ましくは0.47%以下、より好ましくは0.43%以下であり、剛性の指標である曲げ弾性率は、通常は3.2 GPa以上、好ましくは3.6 GPa以上、より好ましくは4.0 GPa以上である。更に、アセトンやトルエンなどの有機溶剤、および苛性ソーダなどの無機アルカリや硫酸などの無機酸の水溶液に侵されないことが耐薬品性の指標である。

【0050】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例および比較例において、重量部はgを表わす。

〈樹脂(成形体)の評価方法〉

・表面状態：ワカメ現象（ヒケによる樹脂表面の樹皮状乱れ）を以下の基準により目視で判定した。

- 何ら認められない
- △ 部分的に認められる
- × ほぼ全面に認められる

・透明性：蛍光灯にかざして樹脂板の曇り（白濁）を目視により以下の基準で判定した。

- 如何なる角度からも認められない
- △ かざす角度によっては認められる
- × 角度に依らずはっきり認められる

・耐熱性：(株)リガクのTMA分析装置でT_gを測定した。

・剛性：JIS K7171法で曲げ弾性率を測定した。

・吸水性：ASTM D570法で吸水率を測定した。

・耐薬品性：JIS K7114法で4種（アセトン、トルエン、10%NaOH、10%H₂SO₄）の各々の試薬において試験を行い以下の基準により目視で判定した。

- 何ら異常が認められない
- △ 膨潤、または／およびクラックが発生する
- × 溶解する

【0051】

〈一般式(1)の化合物の合成例〉

(合成例1)

1, 5, 5-トリメチルー1-〔(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルメチル〕-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルシクロヘキサン (IP-EM)の合成

攪拌機、温度計、乾燥管および滴下ロートを備えた1リットルの反応容器にイソホロンジイソシアネート (IPDI) を150.0 g、触媒としてジブチル錫ジラウレート を0.15 g、重合禁止剤として2, 6-ジ-tert-ブチルー4-メチルフェノール (BHT) を0.10 g 仕込み70℃に加熱した。この溶液の温度を70℃に保持しながら滴下ロートより2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 175.7 gを2時間かけて滴下した後、同温度で更に8時間攪拌して反応を行った。その結果、無色透明で高粘稠な液体を得た。尚、反応終了の判断は滴定法によるイソシアネート当量の測定においてイソシアネート基の97%以上が消費された時点を反応の終点とした。また、反応物の同定はH-NMRおよび質量分析により行った。

【0052】

(合成例2)

1, 5, 5-トリメチル-1-[(1-メタクリロイルオキシプロパン-2-イル)カルバモイルメチル]-3-(1-メタクリロイルオキシプロパン-2-イル)カルバモイルシクロヘキサン (IP-PM)の合成

攪拌機、温度計、乾燥管および滴下ロートを備えた1リットルの反応容器にイソホロンジイソシアネート (IPDI) を150.0 g、触媒としてジブチル錫ジラウレート(0.15 g、重合禁止剤として2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を0.10 g仕込み70℃に加熱した。この溶液の温度を70℃に保持しながら滴下ロートより2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (HPMA) 194.6 gを2時間かけて滴下した後、同温度で更に8時間攪拌して反応を行った。その結果、無色透明で高粘稠な液体を得た。尚、反応終了の判断は滴定法によるイソシアネート当量の測定においてイソシアネート基の97%以上が消費された時点を反応の終点とした。また、反応物の同定はH-NMRおよび質量分析により行った。

【実施例1】

【0053】

メチルメタクリレート (MMA) 単量体30重量部、MMAシラップ (三井化学社製・CX-1033) 70重量部、合成例1の化合物 (IP-EM) 30重量部、およびジシクロペンタニルアクリレート (DPtaA) 20重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート0.30重量部とtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.15重量部を添加して室温下で30分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0054】

この組成物を、一辺が200mmのガラス板に塩化ビニール製のガスケットを配した空間距離が2mmの注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で50℃で3時間加熱、続いて130℃で1時間加熱して重合を行った。

重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【実施例2】

【0055】

MMA単量体60重量部、MMAシラップ (三井化学社製・CX-1033) 40重量部、合成例1の化合物 (IP-EM) 40重量部、およびジシクロペンタニルメタクリレート (DPtaMA) 25重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート0.33重量部とtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.16重量部を添加して室温下で30分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0056】

この組成物を、実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で50℃で3時間加熱、続いて130℃で1時間加熱して重合を行った。

重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【実施例3】

【0057】

MMA単量体50重量部、MMAシラップ (三井化学社製・CX-1033) 50重量部、合成例1の化合物 (IP-EM) 40重量部、および2-(ジシクロペンタニルオキシ)エチルメタクリレート (DPtaOMA) 30重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.51重量部とtert-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート0.17重量部を添加して室温下で30分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0058】

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で50℃で3時間加熱、続いて140℃で1時間加熱して重合を行った。

重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【実施例 4】

【0059】

MMA単量体 40 重量部、MMAシラップ（三菱レイヨン社製・SY-102C）60 重量部、合成例 1 の化合物（IP-EM）30 重量部、およびイソボルニルアクリレート（IBA）40 重量部の混合液に、ラジカル開始剤として 2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.51 重量部と α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.17 重量部、更に離型剤として酸性リン酸エステル（ジュボン社製・ZelecUN）0.08 重量部を添加して室温下で 30 分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0060】

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 50℃で 2 時間加熱、続いて 90℃で 1 時間加熱し、最後に 130℃で 1 時間加熱して重合を行った。

重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【実施例 5】

【0061】

MMA単量体 70 重量部、MMAシラップ（三井化学社製・CX-1033）30 重量部、合成例 2 の化合物（IP-PM）50 重量部、およびジシクロペンタニルメタクリレート（DPtaMA）30 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.72 重量部を添加して室温下で 30 分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0062】

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 50℃で 4 時間加熱、続いて 120℃で 2 時間加熱して重合を行った。

重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【実施例 6】

【0063】

MMA単量体 20 重量部、MMAシラップ（三井化学社製・CX-1033）80 重量部、合成例 2 の化合物（IP-PM）30 重量部、およびイソボルニルメタクリレート（IBMA）20 重量部の混合液に、ラジカル開始剤として α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.30 重量部と α -ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート 0.15 重量部を添加して室温下で 30 分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0064】

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 60℃で 3 時間加熱、続いて 120℃で 2 時間加熱して重合を行った。

重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【実施例 7】

【0065】

MMA単量体 90 重量部、MMAシラップ（三井化学社製・CX-1033）10 重量部、合成例 2 の化合物（IP-PM）70 重量部、およびシクロヘキシルアクリレート（CHA）40 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.63 重量部とジクミルパーオキサイド 0.21 重量部を添加して室温下で 30 分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0066】

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 50℃で 3 時間加熱、続いて 90℃で 1 時間加熱し、最後に 140℃で 2 時間加熱して重合を行った。

重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【実施例 8】

【0067】

MMA単量体 50 重量部、MMAシラップ（三井化学社製・CX-1033） 50 重量部、合成例 2 の化合物（IP-PA） 35 重量部、およびシクロヘキシルメタクリレート（CHMA） 25 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.48 重量部と α -ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.16 重量部を添加して室温下で 30 分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0068】

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 50℃で 3 時間加熱、続いて 120℃で 2 時間加熱して重合を行った。重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【0069】

【比較例 1】

MMA単量体 30 重量部、および MMAシラップ（三井化学社製・CX-1033） 70 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート 0.20 重量部と α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.10 重量部を添加して室温下で 30 分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0070】

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 50℃で 2 時間加熱、続いて 80℃で 1 時間加熱し、最後に 120℃で 2 時間加熱して重合を行った。

【0071】

重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【0072】

【比較例 2】

MMA単量体 25 重量部、MMAシラップ（三井化学社製・CX-1033） 75 重量部、および合成例 2 の化合物（IP-PM） 25 重量部の混合液に、ラジカル開始剤として α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.25 重量部と α -ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.13 重量部を添加して室温下で 30 分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0073】

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 60℃で 3 時間加熱、続いて 130℃で 2 時間加熱して重合を行った。重合中は異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【0074】

【比較例 3】

MMA単量体 75 重量部、MMAシラップ（三井化学社製・CX-1033） 25 重量部、およびネオペンチルグリコールジメタクリレート（NP-MA） 25 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.38 重量部と α -ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.19 重量部を添加して室温下で 30 分攪拌混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0075】

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入し、その後、熱風循環炉で 50℃で 3 時間加熱、続いて 90℃で 1 時間加熱し、最後に 130℃で 1 時間加熱して重合を行った。重合の 50℃保持中にワカメ現象が発生し、また、130℃中に重合体にクラックが入った。

【0076】

上記実施例 1～8 および比較例 1～3 について、単量体混合物の組成比および樹脂（成

形体) の物性評価を表-1に示す。

【0077】

【表1】

表 1 単量体混合物の組成比および樹脂 (成形体) の物性評価

樹脂(厚さ2mmの樹脂板)の物性評価													
単量体混合物の組成比(重量部)													
	MMA		一般式(1)~(5)の化合物		その他の単量体	表面状態	透明性	Tg(℃)	曲げ弾性率GPa	吸水率(%)	耐薬品性		
	単量体	シラップ	(1)の化合物	(2)~(5)の化合物							アセトン	トルエン	10%NaOH
実施例1	30	70	IP-EM 30	DPtaA 20	—	○	○	137	3.2	0.47	○	○	○
実施例2	60	40	IP-EM 40	DPtaMA 25	—	○	○	139	3.3	0.44	○	○	○
実施例3	50	50	IP-EM 40	DPtaOMA 30	—	○	○	138	3.2	0.47	○	○	○
実施例4	40	60	IP-EM 30	IBA 40	—	○	○	139	3.3	0.46	○	○	○
実施例5	70	30	IP-PM 50	DPtaMA 30	—	○	○	141	3.3	0.43	○	○	○
実施例6	20	80	IP-PM 30	IBMA 20	—	○	○	140	3.3	0.49	○	○	○
実施例7	90	10	IP-PM 70	CHA 40	—	○	○	145	3.5	0.44	○	○	○
実施例8	50	50	IP-PM 35	CHMA 25	—	○	○	142	3.4	0.42	○	○	○
比較例1	30	70	—	—	—	○	○	108	2.7	0.52	×	×	○
比較例2	25	75	IP-PM 25	—	—	○	○	137	3.2	0.55	○	○	○
比較例3	75	25	—	—	NP-MA 25	×	△	133	3.1	0.65	△	○	○

【産業上の利用可能性】**【0078】**

本発明による樹脂成形体は、既存のグレーティング材（自動車用ルーフ窓やリヤクォーター窓なども含む）、ディスプレイ関連部材、各種のカバーなどとして勿論のこと、耐熱性、耐薬品性、剛性、および吸水性（低吸水性化）などの改善が特に求められている光学系部材として好適に用いることができる。

例えば、リアプロジェクター用透明部品（拡散型リアプロジェクション・スクリーン、レンチキュラー・スクリーン、球面レンズ型／直交レンチキュラー型レンズアレイ・スクリーン、フレネルレンズ付拡散型／フレネルレンズ付レンチキュラー・スクリーン、リアプロジェクションTV用投写レンズ、リアプロジェクションTV用前面板など）、液晶基板、有機EL基板、タッチパネル基板、液晶用拡散板、プリズムシート、PDP前面板、液晶パネル前面板などが挙げられる。

尚、上記光学系製品（部品）が、車載用、例えば車載用表示装置に用いられるにあっても何ら制限されない。

【0079】

また、本発明のメタクリル樹脂モノマー組成物は、アクリル系の塗料や接着剤の改質にも利用できる。

【書類名】 要約書

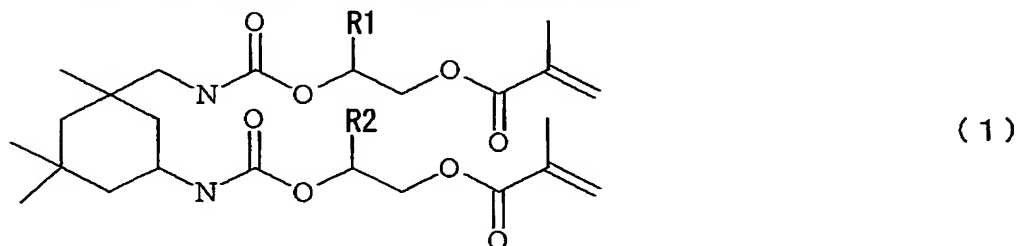
【要約】

【課題】 耐熱性、剛性、耐薬品性、および吸水性（低吸水性化）などが向上した透明部材に適したメタクリル樹脂モノマー組成物を提供する。

【解決手段】

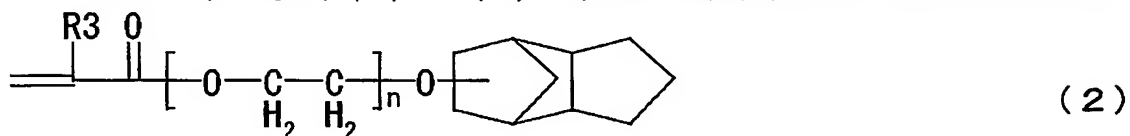
〈A〉メチルメタクリレート単量体または／およびそのシラップ

〈B〉下記一般式（1）で表される化合物

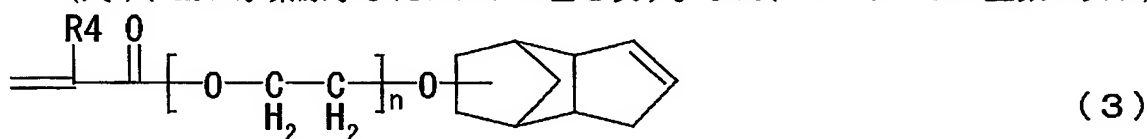


（式中、R1とR2は同時に水素原子または同時にメチル基を表す）

〈C〉下記一般式（2）～（5）で表される化合物群から選ばれた化合物



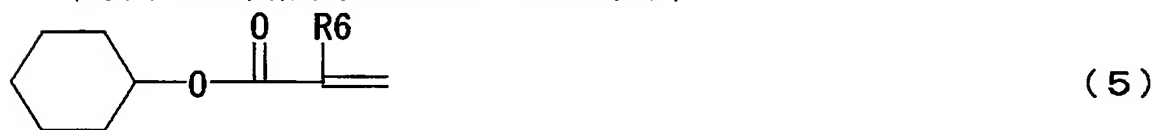
（式中、R3は水素原子またはメチル基を表す。また、n = 0～3の整数を表す）



（式中、R4は水素原子またはメチル基を表す。また、n = 0～3の整数を表す）



（式中、R5は水素原子またはメチル基を表す）



（式中、R6は水素原子またはメチル基を表す）

〈D〉ラジカル開始剤

を少なくとも含有してなるメタクリル樹脂モノマー組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 0 5 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

- | | |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 |
| 氏 名 | 三井化学株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 |
| 氏 名 | 三井化学株式会社 |